

JP3507003B2

2004-3-15

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

特許公報(B2)

(11)【特許番号】

特許第3507003号(P3507003)

(45)【発行日】

平成16年3月15日(2004. 3. 15)

(43)【公開日】

平成13年10月31日(2001. 10. 31)

Filing

(24)【登録日】

平成15年12月26日(2003. 12. 26)

(21)【出願番号】

特願2000-121553(P2000-121553)

(22)【出願日】

平成12年4月21日(2000. 4. 21)

【審査請求日】

平成12年7月10日(2000. 7. 10)

Public Availability

(45)【発行日】

平成16年3月15日(2004. 3. 15)

(43)【公開日】

平成13年10月31日(2001. 10. 31)

Technical

(54)【発明の名称】

ポリフッ化ビニリデン系黒色モノフィラメント及び
その製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

D01F 6/48

A01K 91/00

【FI】

D01F 6/48 A

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

Patent No. 3507003* (P3507003)

(45) [Issue Date]

Heisei 16*March 15* (2004.3.15)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13*October 31 * (2001.10.31)

(24) [Registration Date]

Heisei 15*December 26* (2003.12.26)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2000- 121553 (P2000- 121553)

(22) [Application Date]

2000 April 21* (2000.4.21)

[Date of Request for Examination]

2000 July 10* (2000.7.10)

(45) [Issue Date]

Heisei 16*March 15* (2004.3.15)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13*October 31 * (2001.10.31)

(54) [Title of Invention]

**POLYVINYLIDENE FLUORIDE-BASED BLACK
MONOFILAMENT AND ITS MANUFACTURING
METHOD**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

D01F 6/48

A01K 91/00

[FI]

D01F 6/48 A

JP3507003B2

2004-3-15

A01K 91/00 F

【請求項の数】

3

【全頁数】

6

(56)【参考文献】

【文献】

特開 平8-322707(JP, A)

【文献】

特開 昭61-199740(JP, A)

【文献】

特開 昭60-104514(JP, A)

【文献】

特開 平7-138810(JP, A)

【文献】

特開 昭55-84413(JP, A)

【文献】

URL, <http://www02.so-net.ne.jp/~katosan/SeastC.B..htm>

【文献】

URL, <http://www02.so-net.ne.jp/~katosan/DiablackC.B..htm>

(58)【調査した分野】

(Int. Cl. 7, DB名) D01F 1/00 - 9/04 A01K 91/00

(65)【公開番号】

特開2001-303361(P2001-303361 A)

Parties

Assignees

(73)【特許権者】

【識別番号】

000001100

【氏名又は名称】

呉羽化学工業株式会社

【住所又は居所】

A01K 91/00 F

[Number of Claims]

3

[Number of Pages in Document]

6

(56) [Cited Reference(s)]

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8- 322707 (JP,A)

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 61- 199740 (JP,A)

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 60- 104514 (JP,A)

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 138810 (JP,A)

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Sho 55- 84413 (JP,A)

[Literature]

URL ,<http://www02.so-net.ne.jp/~katosan/SeastC.B..htm>

[Literature]

URL ,<http://www02.so-net.ne.jp/~katosan/DiablackC.B..htm>

(58) [Field of Search]

(International Class 7,DB*) D01F 1/00 - 9/04 A01K 91/00

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

Japan Unexamined Patent Publication 2001- 303361 (P2001- 303361A)

(73) [Patent Rights Holder]

[Identification Number]

000001100

[Name]

KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

[Address]

JP3507003B2

2004-3-15

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Horidomecho 1-9-11

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

橋本 智

Hashimoto *

【住所又は居所】

[Address]

茨城県東茨城郡小川町中延826-2

Ibaraki Prefecture Higashi Ibaraki-gun Ogawa-cho Nakanobu 826- 2

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

落合 博

Ochiai *

【住所又は居所】

[Address]

茨城県新治郡千代田町稲吉東4-16-5

Ibaraki Prefecture Niihari-gun Chiyoda-cho Inayoshi Higashi 4- 16- 5

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

佐藤 勝

Sato *

【住所又は居所】

[Address]

茨城県新治郡玉里村上玉里21-138

Ibaraki Prefecture Niihari-gun Tamari-mura Kamitamari 21- 138

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

[Identification Number]

100090491

100090491

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

三浦 良和

Miura Yoshikazu

【審査官】

[Examiner]

澤村 茂実

Sawamura Shigemitsu

Claims

(57)【特許請求の範囲】

(57) [Claim(s)]

【請求項 1】

[Claim 1]

ポリフッ化ビニリデン系樹脂 100 重量部に対して
ファーネスブラックカーボン粒子を 0.001~1.0 重量部含有してなる樹脂組成物からなるモノフィラメントであって、該ファーネスブラックの平均粒子径が 200nm 以下でモノフィラメント中に分散されており、結節強度が、下記式(1)で表される黒

0.001 - 1.0 parts by weight containing furnace black carbon particle vis-a-vis polyvinylidene fluoride-based resin 100parts by weight , with the monofilament which consists of resin composition which becomes, average particle diameter of the said furnace black being 200 nm or less , black monofilament . which is dispersed in monofilament , the knot

JP3507003B2

2004-3-15

色モノフィラメント。

結節強度[GPa]の数値 $\geq \{35/(\text{糸径}[\mu\text{m}] \text{の数値})\}^{1/3}$ (1)

【請求項 2】

ポリフッ化ビニリデン系樹脂とファーネスブラックの重量比が 85/15-99/1 となるように押出機によりに混練分散させた着色樹脂をポリフッ化ビニリデン系樹脂に加えて、ノズル設定温度 280-310 deg C で紡糸することを特徴とする請求項 1 記載の黒色モノフィラメントの製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 記載の黒色モノフィラメントからなる釣り糸。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる黒色モノフィラメント及びその製造方法に関する。

より詳しくは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの優れた特性を維持し、黒色に着色され、暗所で見え難く、耐摩耗性に優れ、とりわけ底物釣り用の釣り糸に適したポリフッ化ビニリデン系樹脂黒色モノフィラメント及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントは、強靱性、耐摩耗性、感度(魚信探知性)、及び耐光性等が優れ、しかも高比重(1.79)で水中に沈み易く、水の屈折率(1.33)に近い屈折率(1.42)を有しているため水中での表面反射が少なく透明で見え難い。

更に、吸水性が殆どないためそれらの特性を水中でも長時間維持することができ、特にハリスに代表されるテグス用途に好んで用いられてきた。

一方、このポリフッ化ビニリデン系モノフィラメントの耐衝撃性、高比重、高感度を生かし、ルア

intensity, is displayed with below-mentioned Formula (1)

numerical value * {35 / (numerical value of yarn diameter [μm]) } ^{1/3} of knot intensity [GPa] (1)

【Claim 2】

In order for weight ratio of polyvinylidene fluoride-based resin and furnace black to become with 85/15- 99/1, in extruder colored resin which kneading dispersion is done in addition to polyvinylidene fluoride-based resin in depending, with nozzle set temperature 280-310 deg C yarn-spinning manufacturing method . of the black monofilament which is stated in Claim 1 which designates thing which is done as feature

【Claim 3】

fishing line . which consists of black monofilament which is stated in Claim 1

【Description of the Invention】

【0001】

【Technological Field of Invention】

this invention regards black monofilament and its manufacturing method which consist of polyvinylidene fluoride-based resin .

Furthermore details maintain characteristic where polyvinylidene fluoride-based resin monofilament is superior,color by black , are difficult to be visible with dark place , in the abrasion resistance are superior, polyvinylidene fluoride-based resin black monofilament and its manufacturing method which especially aresuited for fishing line for residue fish regard.

【0002】

【Prior Art】

As for polyvinylidene fluoride-based resin monofilament , strength , abrasion resistance , sensitivity (strike detection characteristic), and light resistance etc is superior,furthermore it is easy to sink to underwater with high specific gravity (1. 79),because it has possessed index of refraction (1. 42) which is close toindex of refraction (1. 33) of water surface reflection at underwater isdifficult to be visible little with transparent .

Furthermore, because almost there is not a water absorbancy , those characteristic the lengthy it was possible to maintain even at underwater, liking in the tether application which is represented in especially snell , it was used.

On one hand, it utilized impact resistance , high specific gravity , high sensitivity of this polyvinylidene fluoride-based

JP3507003B2

2004-3-15

一用ライン、投げ釣り用道糸などに使用されてきた。

このルアー用ラインや道糸用途には、釣り人からの視認性が要求され、最近では、染色による着色が試みられている。

しかしながら、ポリフッ化ビニリデン系モノフィラメントは、元来その染色が極めて困難なことから、染色したものは、色調が薄く、不鮮明である。

濃色化を図ろうと熱処理温度を高め、処理時間を長くすると引張強度等の初期物性が低下してしまうことから、視認性と強度の両方の点で満足のもののが得られていなかった。

更に、ポリフッ化ビニリデン樹脂は、濃色化が可能な原着法(使用する合成樹脂自体を押出前に、予め染料、顔料、ピグメントレジンカラーなどの着色剤で着色し、これを押出・紡糸してモノフィラメントを得る方法)では、ポリフッ化ビニリデンの押出加工の際の高温により殆どの着色剤が変色・分解を生じる。

また、それに耐え得るごく一部の顔料でも、色調は不鮮明で、また、透明感が低下し、且つ、その顔料の分散粒径が大きいと、特に釣り糸として最も重要な結節強度を低下させてしまい、満足な着色が達成されなかった。

このことは、着色用のカーボンブラックについても当てはまる。

カーボンブラックは、その一次粒子が微細で、頑固な凝集性を有するため、樹脂中での均一分散が得難い。

そのためカーボンブラックをポリフッ化ビニリデン樹脂に添加しても分散不良に起因するモノフィラメント中でのポイドと呼ばれる空隙の発生や、モノフィラメント表面にカーボンブラック粒子が露出したり、凹凸ができ、これにより結節強度が低下し、釣り糸として厳しい要求を満たす系が得られなかった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ポリフッ化ビニリデン系モノフィラメントの特性を維持し、黒色に着色され、暗所で見え難く、耐摩耗性に優れ、とりわけ底物釣り用の釣り糸に適した黒色モノフィラメント及びその製造方法を提供することを目的とする。

monofilament, was used for the yarn guide etc for line, throwing fish of jp11 A.

visual recognition from angler is required by line and yarn guide application for this jp11 A, recently, coloration is tried with dyeing.

But, as for polyvinylidene fluoride-based monofilament, from fact that originally dyeing quite is difficult, as for those which are dyed, color is thin, it is a indistinct.

That color deepening will be assured, when heat treatment temperature is raised, treatment time is made long, from fact that tensile strength or other initial stage property decreases, those which it is satisfied in point of both of visual recognition and intensity were not acquired.

Furthermore, as for polyvinylidene fluoride resin, with base dye method (method where before extrusion, it colors synthetic resin itself which you use beforehand with dye, pigment, pigment resin color or other colorant, extrusion * spinning does this and obtains monofilament) where the color deepening is possible, case of extrusion of polyvinylidene fluoride most colorant cause color change & disassembly due to high temperature.

In addition, even with pigment of extremely part which it can withstand that, as for color with indistinct, in addition, the transparent sense decreased, at same time, because dispersed grain size of pigment is large, decreased most important knot intensity as especially fishing line, satisfactory coloration did not achieve.

This is applicable concerning carbon black for coloration.

As for carbon black, primary particle being fine, in order to possess the stubborn cohesiveness, uniform dispersion in resin is rare.

Because of that adding carbon black to polyvinylidene fluoride resin, carbon black particle exposed in occurrence and monofilament surface of empty gap which is called void in the monofilament which originates in poor dispersion relief was possible, knot intensity could decrease because of this, could not acquire yarn which satisfies harsh request as fishing line.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

this invention maintains characteristic of polyvinylidene fluoride-based monofilament, colors by black, is difficult to be visible with dark place, in abrasion resistance is superior, that black monofilament and its manufacturing method which especially are suited for fishing line for residue fish are offered as objective destination.

JP3507003B2

2004-3-15

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特定粒径以下で分散したファーンブラックを内部に包含したポリフッ化ビニリデン系樹脂からなるモノフィラメントがかかる問題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第1は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対してファーンブラック粒子を0.001~1.0重量部含有してなる樹脂組成物からなるモノフィラメントであって、該ファーンブラックの平均粒子径が200nm以下でモノフィラメント中に分散されており、結節強度が、下記式(1)で表される黒色モノフィラメントを提供する。

結節強度[GPa]の数値 $\geq \{35/(\text{系径}[\mu\text{m}])^2\}^{1/3}$ (1)

本発明の第2は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とファーンブラックの重量比が85/15~99/1となるように押出機により混練分散させた着色樹脂をポリフッ化ビニリデン系樹脂に加えて、ノズル設定温度280~310 deg Cで紡糸する前記第1の発明の黒色モノフィラメントの製造方法を提供する。

更に、本発明の第3は前記第1の発明の黒色モノフィラメントからなる釣り糸を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明において用いられるポリフッ化ビニリデン系樹脂(PVDF)とは、好ましくは、フッ化ビニリデン単独重合体、フッ化ビニリデンを構成単位として70モル%以上を含有する共重合体、更にはこれら重合体の混合物が挙げられる。

フッ化ビニリデンと共重合されるモノマーとしては、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル等が挙げられる。

また、これらの少なくとも一種を用いることができる。

フッ化ビニリデン樹脂のインヒレント粘度(η_{inh})は、好ましくは0.8~2.0dl/g、さらに好ましくは

offered as objective designates.

【0004】

[Means to Solve the Problems]

these inventors discovering fact that monofilament which consists of the polyvinylidene fluoride-based resin which includes furnace black which is dispersed below specific particle diameter in interior can solve this problem, this invention reached to completion.

Namely first of this invention 0.001 - 1.0 parts by weight containing furnace black particle vis-a-vis polyvinylidene fluoride-based resin 100parts by weight, with monofilament which consists of resin composition which becomes, average particle diameter of said furnace black being 200 nm or less, is dispersed in the monofilament, knot intensity, offers black monofilament which is displayed with the below-mentioned Formula (1).

numerical value * {35 / (numerical value of yarn diameter [mm]) } ^{1/3} of knot intensity [GPa] (1)

second of this invention, in order for weight ratio of polyvinylidene fluoride-based resin and the furnace black to become with 85/15 - 99/1, offers manufacturing method of black monofilament of aforementioned first invention which yarn-spinning is done with the nozzle set temperature 280~310 deg C in extruder colored resin which kneading dispersion is done in addition to polyvinylidene fluoride-based resin in depending.

Furthermore, third of this invention offers fishing line which consists of black monofilament of aforementioned first invention.

【0005】

[Embodiment of the Invention]

You explain in detail below, concerning this invention.

Regarding to this invention, polyvinylidene fluoride-based resin which is used (PVDF) with, copolymer, which contains 70 mole % or more with preferably, vinylidene fluoride homopolymer, vinylidene fluoride as constituting unit furthermore you can list blend of these polymer.

You can list tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, trifluoroethylene, trifluorochloroethylene, vinyl fluoride etc vinylidene fluoride and as monomer which is copolymerized.

In addition, these at least one kind can be used.

[inherent] viscosity (η_{inh}) of vinylidene fluoride resin preferably 0.8~2.0dl/g, furthermore is range of

JP3507003B2

2004-3-15

1.0~1.7dl/g の範囲である。

【0006】

また、本発明のモノフィラメントの原料ポリフッ化ビニリデン系樹脂には、その性質を損なわない範囲で、ポリエステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、フラバンロンで代表される核剤、あるいはポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、アクリル酸メチル/イソブチレン共重合体等のフッ化ビニリデン樹脂との相溶性の良好な樹脂を混合した組成物が含まれる。

特に可塑剤としては、繰り返し単位組成が炭素数 2~4 のジアルコールと炭素数 4~6 のジカルボン酸とのエステルよりなり、末端基が炭素数 1~3 の一価の酸もしくは一価のアルコール残基よりなり、分子量が 1500~4000 のポリエステルが好しく用いられる。

また、ポリフッ化ビニリデン樹脂に加えることができる前記樹脂のうち、ポリメタクリル酸メチルが好ましく、ポリフッ化ビニリデン系樹脂 100 重量部に対して 5 重量部程度含まれていてもよい。

但し、ポリメタクリル酸メチルの混含量が多くなつた場合には、モノフィラメントの柔軟性や引張強度の低下を招くおそれがあるため 10 重量部以上の添加は好ましくない。

【0007】

本発明で用いるカーボンブラックは、ファーネスブラックである。

アセチレンブラックに関しては、凝集性が強いいためかポリフッ化ビニリデン系樹脂への分散性が劣っていた。

本発明の黒色モノフィラメントは、フィラメント中にファーネスブラック粒子が、平均粒子径 200nm 以下で、好ましくは 150nm 以下、更に好ましくは 100nm 以下で極微細分散されていることが特徴である。

ここで、ファーネスブラック粒子の微分散状態は、製造したモノフィラメントの任意の 5ヶ所を切断し、その切断面の内、5 個の切断面を選び、1 切断面についてそれぞれ 1ヶ所を、5 個の切断面につき倍率 1 万倍の電子顕微鏡写真をとり確認した。

本発明でファーネスブラック粒子が極微細分散された状態とは、上記の各写真で、粒子の大きいものから順次 20 個を選び、その平均値が 200nm 以下、好ましくは 150nm 以下、更に好ましくは 100nm 以下のレベルであることを云う。

the preferably 1.0~1.7dl/g .

【0006】

In addition, in range which does not impair property , composition which mixes satisfactory resin of compatibility of nucleating agent , or the polymethylmethacrylate , polymethylacrylate , methyl acrylate /isobutylene copolymer or other vinylidene fluoride resin which is represented with polyester plasticizer , phthalic acid ester type plasticizer , flavin thoron is included in starting material polyvinylidene fluoride-based resin of monofilament of this invention .

Especially, repeat unit composition ester of dialcohol of carbon number 2~4 and the dicarboxylic acid of carbon number 4~6 compared to either, end group acid of the monovalent of carbon number 1~3 or alcohol residue of monovalent compared to or, molecular weight polyester 1500 ~ 4000 friendship does as plasticizer , * is used.

In addition, among aforementioned resin which can add to the polyvinylidene fluoride resin , polymethylmethacrylate is desirable, 5 parts by weight extent is possible to be included vis-a-vis polyvinylidene fluoride-based resin 100parts by weight .

However, when mixed amount of polymethylmethacrylate becomes many, because a flexibility of monofilament and a possibility of causing decrease of tensile strength thereis, addition of 10 parts by weight or more is not desirable.

【0007】

carbon black which is used with this invention is furnace black .

In regard to acetylene black , because cohesiveness is strong dispersibility to the polyvinylidene fluoride-based resin was inferior.

As for black monofilament of this invention , in filament furnace black particle , with average particle diameter 200nm or less ,preferably 150nm or less , furthermore ultrafine being dispersed is feature with the preferably 100nm or less .

Here, microdispersing state of furnace black particle cut off 5 places of option of monofilament which is produced, among cross-section , chose 5 cross-section , concerning 1 cross-section respectively 1 places , took electron microscope photograph of draw ratio 10,000 time concerning 5 cross-section verified.

With this invention furnace black particle ultrafine state which is dispersed, with above-mentioned each photograph , sequential 20 choosing and mean 200 nm or less , preferably 150nm or less , furthermore it means that it is a level of preferably 100nm or less from those where particle is large.

JP3507003B2

2004-3-15

ファーネスブラックは強度発現の観点から好ましい。

ファーネスブラックの含有量は、モノフィラメントの有する性能を阻害しない範囲であれば特に制限はない。

性能を阻害しないファーネスブラックの含有量はポリフッ化ビニリデン系樹脂 100 重量部に対して 2.0 重量部未満と考えられる。

しかし、ポリフッ化ビニリデン系樹脂 100 重量部に対して 0.001~1.0 重量部、更には 0.01~0.5 重量部、特に 0.05~0.3 重量部が好ましい。

通常、ファーネスブラックの含有量が 0.001~1.0 重量部の範囲であることによって、黒色の色調が着色され、耐摩耗性が損なわれることがなく、安定した性能を有するモノフィラメントが得られる。

また、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とファーネスブラックとの混合樹脂には本発明の効果を損なわない範囲で他の顔料、金属石鹸などの分散剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、酸化防止剤等の添加剤を加えてもよい。

【0008】

ファーネスブラックをポリフッ化ビニリデン系樹脂により均一に分散させるために、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とファーネスブラックの重量比が 85/15~99.5/0.5、更には 90/10~99/1 の着色樹脂(マスターバッチ)を調製し、これを用いることが好ましい。

この着色樹脂は、所定量のポリフッ化ビニリデン系樹脂とファーネスブラックとを公知の混合装置、例えば、タンブラーミキサー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、サイクロブレンダー等で混合する。

この混合物を直接用いることもできるが、例えば、この混合物を 2 軸押出機、バンバリーミキサー、ブスコニーダー等で混練し、ファーネスブラックを分散させ、ペレット状着色樹脂として得ることが均一分散の点から好ましい。

【0009】

モノフィラメントは、このようにして得たマスターバッチを、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に所定量添加し、ノズル設定温度 280~310 deg C、好ましくは 285~300 deg C で紡糸し、30~80 deg C の水中などで急冷する。

次いで、150~180 deg C のグリセリンなどの熱媒中で 4.5~6.5 倍に延伸(場合により、延伸を 2 段

furnace black is desirable from viewpoint of strength manifestation .

As for content of furnace black , it is a range which if performance which monofilament has inhibition is not done, there is not especially restriction.

inhibition is not done content of furnace black which can think of the performance under 2.0 parts by weight vis-a-vis polyvinylidene fluoride-based resin 100parts by weight .

But, 0.001 - 1.0 parts by weight , furthermore 0.01 - 0.5 parts by weight , especially 0.05 -0.3 parts by weight are desirable vis-a-vis polyvinylidene fluoride-based resin 100parts by weight .

Usually, color of black colors by fact that content of furnace black is range of 0.001 - 1.0 parts by weight , there are not times when the abrasion resistance is impaired, monofilament which possesses performance which is stabilized is acquired.

In addition, in mixed resin of polyvinylidene fluoride-based resin and furnace black in range which does not impair effect of this invention including other pigment , metal soap or other dispersant , ultraviolet absorber , photostabilizer , heat stabilizer , antioxidant or other additive it is good.

【0008】

In order to disperse furnace black to uniform due to polyvinylidene fluoride-based resin , the weight ratio of polyvinylidene fluoride-based resin and furnace black 85/15 - 99.5/0.5, furthermore manufactures colored resin (master batch) 90/10 - 99/1, it is desirable to use this.

this colored resin mixes furnace black with polyvinylidene fluoride-based resin of predetermined amount and mixing equipment , for example tumbler mixer , Henschel mixer , ribbon blender , dice blender etc of public knowledge .

It is possible also to use this blend directly, but kneading for example this blend with twin screw extruder , Banbury mixer , Buss co-kneader etc, dispersing furnace black , it is desirable from the point of uniform dispersion to be possible as pellet colored resin .

【0009】

master batch which it acquires this way, predetermined amount it adds the monofilament , in polyvinylidene fluoride-based resin , spinning does with nozzle set temperature 280~310 deg C, preferably 285~300 deg C, does quench at such as underwater of 30 - 80 deg C.

Next, in glycerine or other hot medium of 150 - 180 deg C drawing (From when, there are also times when drawing is

JP3507003B2

2004-3-15

階以上で行うこともある)し、その後、必要に応じて 70~98 deg C の温水中で 2~12% の緩和処理を行う。

モノフィラメントの糸径は、特に制限はないが、通常 50 μ m ~ 2.5mm である。

このようにして得られる本発明の黒色ポリフッ化ビニリデンモノフィラメントは式(1)、好ましくは下記式(2)を満足する結節強度を有する。

又、このモノフィラメントは、釣り糸、とりわけ底物釣りに最適な黒色釣り糸として用いられる。

結節強度[GPa]の数値 $\geq \{40 / (\text{糸径} [\mu\text{m}])^2\}^{1/3}$ (2)

【0010】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、評価方法は以下のように行った。

引張試験:東洋精機製作所(株)製ストログラフ RII 型引張試験機を用い、23 deg C65RH%の室内で、試長 300mm、引張速度 300mm/分、測定数 $n=5$ で、試料の中央に結節点を設け結節強度を測定した。

耐摩耗性試験:テスター産業(株)社製、学撮型改良摩擦試験機を用い、103MPa の荷重をかけたモノフィラメントを、#1000 のサンドペーパーを巻き付けた外径 100mm の円筒の上に 90° の角度で接触させて垂らし、室温 23 deg C で水を滴下しながら、速度 100mm/秒で 24.7 回/分、往復させて、切断に至るまでの片道回数を破断回数(回)とした。

測定回数は 5 回とし、平均値で示した。

回数が多いほど耐摩耗性が優れている。

電子顕微鏡観察:日立製作所(株)製、S-800 形日立走査電子顕微鏡を用い、加速電圧 3.0KV で観察した。

ペレット表面及びモノフィラメントの表面の観察は、倍率 1 万倍で行い、断面の観察は、試料をレーザーで切断し、その切片の断面を倍率 1 万倍で観察した。

【0011】

done with 2 stages or more.) it does in 4.5 - 6.5 times, after that, does 2 - 12% relaxation treatment in warm water of according to need 70~98 deg C.

As for yarn diameter of monofilament, there is not especially restriction. They are usually 50; μ m ~ 2.5mm.

black polyvinylidene fluoride monofilament of this invention which is acquired this way Formula (1), has knot intensity which satisfies preferably below-mentioned Formula (2).

also, this monofilament fishing line, especially is used for residue fish as the optimum black fishing line.

numerical value $\geq \{40 / (\text{numerical value of yarn diameter} [\mu\text{m}])\}^{1/3}$ of knot intensity [GPa] (2)

【0010】

【Working Example(s)】

this invention is explained concretely below, with Working Example, but this invention is not something which is limited in these.

Furthermore like below it did evaluation method.

Making use of tensile test :Toyo Seiki Seisakusho Ltd. make Strogaph RII type tensile tester, with interior of 23 deg C65RH%, with test length 300mm, strain rate 300mm/min, number of measurements $n=5$, knot point was provided in center of the specimen and knot tenacity was measured.

Making use of abrasion test :Tester Sangyo KK supplied, gakushin (Type II) model revised friction tester, monofilament which applied load of 103 MPa, # on cylindrical pipe of outer diameter 100mm which winds sandpaper of 1000 contacting with angle of 90 degree, while dropping, dripping water with room temperature 23 deg C, 24.7 times per minute, going and returning with velocity 100mm/sec, until cutting breaking number of times (times) with it did one-way number of times.

number of measurements made 5 times, showed with mean.

When number of times is many, abrasion resistance is superior.

electron microscope observation :Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) make, making use of S-800 shape Hitachi scanning electron microscope, you observed with acceleration voltage 3.0KV.

You observed surface of pellet surface and monofilament, at draw ratio 10,000 time, observation of cross section cut off specimen with leather, observed cross section of cutting at draw ratio 10,000 time.

【0011】

JP3507003B2

2004-3-15

使用原料:

フッ化ビニリデン系樹脂

KF#1000(呉羽化学工業(株)製、融点 173 deg C、 η inh=1.0)。

KF#1300(呉羽化学工業(株)製、融点 174 deg C、 η inh=1.3)。

カーボンブラック:

ファーネスブラックカーボン(1)(ファーネス製法によるカーボンブラック)。

ファーネスブラックカーボン(2)(ファーネス製法によるカーボンブラック)。

アセチレンブラックカーボン (アセチレン製法によるカーボンブラック)

その他の着色剤:

ヌビアン ブラック PC-0850(オリエント化学工業(株)製、アジン系染料)

[0012]

マスターバッチ(MB-1):(大日精化(株)製、商品名「KFM 61 ブラック」)。

ポリフッ化ビニリデン樹脂(以下、PVDF 樹脂と略称することもある)KF#1000を98.5重量部と着色剤としてファーネスブラックカーボン(1)1.5重量部からなるペレット状のマスターバッチである。

該マスターバッチペレットのカーボンブラックの分散状態を、ペレットの表面及び断面について走査電子顕微鏡(SEM)により観察した。

ペレットの表面を倍率 1 万倍で観察すると、約 100~500nm の凹凸がほぼ均一に存在し、また、ペレットの表面には約 30~100nm の凝集したカーボン粒子が僅かに付着していた。

次に、ペレットの断面を倍率 1 万倍で観察すると、約 30~300nm のカーボン粒子がほぼ均一に存在し、またそのカーボン粒子のまわりには約 30~500nm のボイド(気泡状の空隙)が見られた。

[0013]

マスターバッチ(MB-2):(大日精化(株)製、商品名「KFM KK 347 クロ」)。

PVDF 樹脂、KF#1300を96重量部と着色剤としてファーネスブラックカーボン(1)4重量部からなるペレット状のマスターバッチである。

used raw material :

vinylidene fluoride-based resin

KF#1000 (Kureha Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-6883) make, melting point 173 deg C, η inh=1.0).

KF#1300 (Kureha Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-6883) make, melting point 174 deg C, η inh=1.3).

carbon black :

furnace black carbon (1) (With furnace production method carbon black).

furnace black carbon (2) (With furnace production method carbon black).

acetylene black carbon (With acetylene production method carbon black)

Other colorant :

[nubian] black PC -0850 (Orient Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-7216) Ltd. make, azine dye)

[0012]

master batch (MB -1) : (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co. Ltd. (DB 69-053-6008) make, tradename "KFM 61 black ").

furnace black carbon (1) it is a master batch of pellet which consists of 1.5 parts by weight polyvinylidene fluoride resin (Below, PVDF resin there are also times when it abbreviates.) KF#1000 as 98.5 parts by weight and colorant .

dispersed form of carbon black of said master batch pellet , concerning surface and the cross section of pellet you observed with scanning electron microscope (SEM).

When surface of pellet is observed at draw ratio 10,000 time, relief of approximately 100 - 500 nm almost existed in uniform , in addition, carbon particle where approximately 30 - 100 nm cohere had deposited barely in surface of pellet .

When next, cross section of pellet is observed at draw ratio 10,000 time, carbon particle of approximately 30 - 300 nm existed almost in uniform , in addition could see void (empty gap of gas bubble condition) of approximately 30 - 500 nm the around carbon particle .

[0013]

master batch (MB -2) : (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co. Ltd. (DB 69-053-6008) make, tradename "KFM KK 347 [kuro] ").

furnace black carbon (1) it is a master batch of pellet which consists of 4 parts by weight the PVDF resin , KF#1300 as 96 parts by weight and colorant .

JP3507003B2

2004-3-15

マスターバッチペレットのカーボン分散状態は、(MB-1)とほぼ同様のものであった。

【0014】

マスターバッチ(MB-3):(大日精化(株)製、商品名「KFM 60 ブラック」)。

PVDF樹脂、KF#1000を98.9重量部と着色剤としてファーンズブラックカーボン(2)1.1重量部からなるペレット状のマスターバッチである。

マスターバッチペレットのカーボンの分散状態をSEMで観察した。

ペレット表面の倍率1万倍の観察では、約100~800nmの凹凸がほぼ均一に存在し、ペレットの表面に約50~800nmの凝集したカーボン粒子が付着していた。

ペレット断面を倍率1万倍で観察すると、約50~800nmのカーボン粒子がほぼ均一に存在し、またそのカーボン粒子のまわりには約50~1000nmのポイドが見られた。

【0015】

マスターバッチ(MB-4):(電気化学工業(株)製、商品名「デンカブラック」(粒子径5~95nm)。PVDF樹脂、KF#1000、96重量部と着色剤としてアセチレンブラックカーボン(電気化学工業(株)製、商品名「デンカブロック」(粒子径5~95nm)を4重量部混合し、この組成物を2軸押出機で押出し、ペレット状のマスターバッチを作成した。このマスターバッチペレットのカーボンの分散状態をSEMで観察した。ペレット表面を倍率1万倍で観察すると、約200~1500nmの凹凸がほぼ均一に存在し、ペレットの表面には約100~1000nmの凝集したカーボン粒子が多数付着していた。次に、ペレットの断面を倍率1万倍で観察すると、約100~1000nmのカーボン粒子がほぼ均一に存在し、またそのカーボン粒子のまわりには約100~2000nmのポイドが見られた。))

【0016】

(実施例1)

ポリフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの原料樹脂として、PVDF樹脂、KF#1300を用い、カーボンブラックマスターバッチとして前記(MB-1)を用いた。

このPVDF樹脂97重量部とカーボンブラックマスターバッチ3重量部をタンブラーミキサーで混合し、

carbon dispersed form of master batch pellet (MB -1) with almost similar ones.

【0014】

master batch (MB -3): (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co. Ltd. (DB 69-053-6008) make, tradename "KFM 60 black ").

furnace black carbon (2) it is a master batch of pellet which consists of 1.1 part by weight PVDF resin , KF#1000 as 98.9 parts by weight and colorant .

dispersed form of carbon of master batch pellet was observed with SEM .

In observation of draw ratio 10,000 two times pellet surface , relief of approximately 100 - 800 nm existed almost in uniform , carbon particle where approximately 50 - 800 nm cohere in surface of pellet had deposited.

When pellet cross section is observed at draw ratio 10,000 time, carbon particle of approximately 50 - 800 nm existed almost in uniform , in addition could see the void of approximately 50 - 1000 nm around carbon particle .

【0015】

Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-8985) make, tradename "Denka Black " (particle diameter 5~95nm). As PVDF resin , KF#1000, 96parts by weight and colorant acetylene black carbon (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-8985) make, tradename "Denka block " (particle diameter 5~95nm) 4 parts by weight was mixed, this composition the master batch of extrusion , pellet was drawn up with twin screw extruder . dispersed form of carbon of this master batch pellet was observed with SEM . When pellet surface is observed at draw ratio 10,000 time, relief of approximately 200 - 1500 nm almost existed in uniform , carbon particle where approximately 100 - 1000 nm cohere large number had deposited in the surface of pellet . When next, cross section of pellet is observed at draw ratio 10,000 time, carbon particle of approximately 100 - 1000 nm existed almost in uniform , in addition could see void of approximately 100 - 2000 nm the around carbon particle .)master batch (MB -4):

【0016】

(Working Example 1)

Aforementioned (MB -1) was used as starting material resin of polyvinylidene fluoride-based resin monofilament , making use of PVDF resin , KF#1300, as carbon black master batch .

this PVDF resin 97parts by weight and carbon black master batch 3 parts by weight were mixed with tumbler mixer .

JP3507003B2

2004-3-15

合した。

この組成物をφ35mmの一軸押出機を使用し、ノズル設定温度 295 deg Cで押出紡糸した後、50 deg Cの水中で急冷し、次いで 167 deg Cのグリセリン浴中で 5.5 倍に延伸し、直径 0.3mmのモノフィラメントを得た。

得られたモノフィラメントは、表面が平滑で艶のある不透明な黒色に着色されていた。

また、耐摩耗性が高く、後記比較例 1 に比べ結節強度の低下も見られなかった(表 3 参照)。

このモノフィラメントのカーボンブラック分散状態を確認するため SEM でモノフィラメントの表面及び断面を倍率 1 万倍で観察した。

その結果、視野中にマスターバッチで見られた様な 200nm 以上の凝集したカーボン粒子は、表面、断面ともに 1 個も認められなかった。

また、表面の凹凸、断面のポイドも認められず、カーボンブラックが極微細分散していた。

ファーンズブラックカーボン(1)を使用したことで、マスターバッチのカーボンの凝集粒子を小さく抑えられ、且つ、一度押出機にかけて微分散したマスターバッチを再度押出機にかけ、更に高温のノズル設定温度で紡糸したことにより、極微細分散が図られ、ノズルから吐出した樹脂の表面が充分溶融し、カーボン粒子を樹脂内部に包含することができたものと考えられる。

【0017】

(実施例 2)

カーボンブラックマスターバッチとして前記(MB-1)を用い、そのブレンド比率を PVDF 樹脂 90 重量部、マスターバッチ 10 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

得られたモノフィラメントは、実施例 1 と同様、充分な糸質を有し、ペレットの表面、断面の 200nm 以上の凝集したカーボンブラック粒子、表面の凹凸、断面のポイドも認められず、カーボンブラックが極微細分散していた。

【0018】

(実施例 3)

カーボンブラックマスターバッチとして前記(MB-2)を用い、そのブレンド比率を PVDF 樹脂 95 重量部、マスターバッチ 5 重量部とした以外

this composition you used single screw extruder of the;ph 35 mm , with nozzle set temperature 295 deg C the extrusion spinning after doing, quench you did at underwater of 50 deg C, in glycerine bath of 167 deg C drew next in 5.5 times , acquired the monofilament of diameter 0.3mm .

monofilament which it acquires, surface being smooth , was colored to opaque black which has gloss .

In addition, to be high, decrease of knot intensity you could not see the abrasion resistance in comparison with postscript Comparative Example 1, (Table 3 reference).

In order to verify carbon black dispersed form of this monofilament , with SEM surface and cross section of monofilament were observed at draw ratio 10,000 time.

As a result, carbon particle where 200 kind of nm or greater which in field of view wereseen with master batch cohere both surface , cross section could not recognize even 1.

In addition, either void of relief , cross section of surface was notrecognized, carbon black was dispersed ultrafine .

By fact that furnace black carbon (1) is used, you can hold down aggregated particle of carbon of master batch small, at same time, applying on one time extruder , you apply master batch which microdispersing is done on extruder forsecond time, ultrafine dispersion is assured furthermore by thespinning doing with nozzle set temperature of high temperature , surface of resin which discharges from nozzle melts satisfactory , It is thought thing which can include carbon particle in resin interior .

【0017】

(Working Example 2)

Other than designating blend proportion as PVDF resin 90parts by weight , master batch 10parts by weight making use of theaforementioned (MB -1) as carbon black master batch , it did in same way as Working Example 1.

monofilament which it acquires, similarity to Working Example 1, had satisfactory yarn property ,either void of relief , cross section of carbon black particle , surface where 200 nm or greater of the surface , cross section of pellet cohere was not recognized, carbon black was dispersed ultrafine .

【0018】

(Working Example 3)

Other than designating blend proportion as PVDF resin 95parts by weight , master batch 5parts by weight making use of theaforementioned (MB -2) as carbon black master batch ,

JP3507003B2

2004-3-15

は、実施例 1 と同様に行った。

得られたモノフィラメントは、実施例 1 と同様、充分な糸質を有し、ペレットの表面、断面の 200nm 以上の凝集したカーボンブラック粒子、表面の凹凸、断面のポイドも認められず、カーボンブラックが極微細分散していた。

【0019】

(実施例 4)

カーボンブラックマスターバッチとして前記 (MB-3) を用い、そのブレンド比率を PVDF 樹脂 90 重量部、マスターバッチ 10 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

得られたモノフィラメントは、実施例 1 と同様、充分な糸質を有し、ペレットの表面、断面の 200nm 以上の凝集したカーボンブラック粒子、表面の凹凸、断面のポイドも認められず、カーボンブラックが極微細分散していた。

但し、数千メートルにつき、1 又は 2 個スラブの発生が見られた。

ファーネスブラックカーボン(2)が、ファーネスブラックカーボン(1)に比べてカーボンブラックの分散性が若干劣っていたためと考えられる。

【0020】

(比較例 1)

着色剤を添加せずにノズル設定温度 275 deg C で紡糸した以外は、実施例 1 と同様に行った。

得られたモノフィラメントは、強度は高いものの透明である。

【0021】

(比較例 2)

カーボンブラックマスターバッチとして前記 (MB-4) を用い、そのブレンド比率を PVDF 樹脂 95 重量部、マスターバッチ 5 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

得られたモノフィラメントは、スラブが多く、延伸時糸切れも発生した。

アセチレンブラックが分散性に劣ったため、スラブの原因になったと考えられる。

【0022】

(比較例 3)

it did in same way as Working Example 1.

monofilament which it acquires, similarity to Working Example 1, had satisfactory yarn property, either void of relief, cross section of carbon black particle, surface where 200 nm or greater of the surface, cross section of pellet cohere was not recognized, carbon black was dispersed ultrafine.

【0019】

(Working Example 4)

Other than designating blend proportion as PVDF resin 90parts by weight, master batch 10parts by weight making use of theaforementioned (MB -3) as carbon black master batch, it did in same way as Working Example 1.

monofilament which it acquires, similarity to Working Example 1, had satisfactory yarn property, either void of relief, cross section of carbon black particle, surface where 200 nm or greater of the surface, cross section of pellet cohere was not recognized, carbon black was dispersed ultrafine.

However, concerning several thousand meter, 1 or 2 you could see occurrence of slub.

furnace black carbon (2), dispersibility of carbon black is inferior somewhat incomparison with furnace black carbon (1) and is thought that fold.

【0020】

(Comparative Example 1)

Without adding colorant spinning other than doing, it did in thesame way as Working Example 1 with nozzle set temperature 275 deg C.

As for monofilament which it acquires, as for intensity it is a transparent ofhigh ones.

【0021】

(Comparative Example 2)

Other than designating blend proportion as PVDF resin 95parts by weight, master batch 5parts by weight making use of theaforementioned (MB -4) as carbon black master batch, it did in same way as Working Example 1.

As for monofilament which it acquires, slub was many, at time of drawing also yarn break occurred.

Because acetylene black is inferior to dispersibility, it is thought that itbecame cause of slub.

【0022】

(Comparative Example 3)

JP3507003B2

2004-3-15

カーボンブラックマスターバッチとして前記 (MB-2)を用い、そのブレンド比率を PVDF 樹脂 50 重量部、マスターバッチ 50 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

押出時、原料の喰い込み不良が発生し、押出不能となった。

カーボンブラックの添加量が多すぎたため、樹脂の溶融時に滑りが生じたものと考えられる。

[0023]

(比較例 4)

ノズル設定温度 275 deg C で紡糸した以外は、実施例 3 と同様に行った。

その結果、糸質の低下が認められた。

即ち、SEM でフィラメントの表面観察を行ったところ、モノフィラメント表面に約 100~500nm の凹凸が見られた。

ノズル設定温度が低いため、カーボンブラック粒子の樹脂への包含が不十分であったと考えられる。

[0024]

(比較例 5)

着色剤として、アジン系黒色染料、商品名:ヌビアン ブラック PC-0850 を、PVDF 樹脂 (KF#1300)100 重量部に対し、0.02 重量部ブレンドした以外は実施例 1 と同様に行った。

このアジン系黒色染料は、ポリカーボネート、PET 等のエンジニアリングプラスチック樹脂用途向けに開発された耐熱温度 300 deg C の染料である。

しかし、得られたモノフィラメントは、黒色に着色されていたものの、フィラメント表面に分解、発泡による膨らみが発生し、強度が低下していた。

マスターバッチ(着色樹脂)の配合を表 1 に、実施例 1~4 及び比較例 1~5 の PVDF 樹脂と着色剤との配合及び紡糸温度(ノズル設定温度)を表 2 に、モノフィラメントの評価結果を表 3 に示した。

[0025]

[表 1]

Other than designating blend proportion as PVDF resin 50parts by weight , master batch 50parts by weight making use of theaforementioned (MB -2) as carbon black master batch , it did in same way as Working Example 1.

At time of extrusion , eat-in deficiency of starting material occurred, became the extrusion impossible.

Because addition quantity of carbon black is too multi, it is thought thingwhich slip occurs when melting resin .

[0023]

(Comparative Example 4)

Spinning other than doing, it did in same way as Working Example 3 with nozzle set temperature 275 deg C.

As a result, it could recognize decrease of yarn property .

Namely, when surface observation of filament was done with SEM , you couldsee relief of approximately 100 - 500 nm in monofilament surface .

Because nozzle set temperature is low, it is thought that includes was insufficient to resin of carbon black particle .

[0024]

(Comparative Example 5)

As colorant , azine black dye , tradename : [nubian] black PC -0850, PVDF resin (KF#1300) vis-a-vis 100 parts by weight , 0.02 parts by weight other than blending, it did in same way as the Working Example 1.

this azine black dye is dye of heat resistance temperature 300 deg C which was developed in for polycarbonate , PET or other engineering plastic resin road.

But, as for monofilament which is acquired, although it was colored to black , in filament surface expansion occurred with disassembling andfoaming, intensity had decreased.

Combination of master batch (colored resin) in Table 1 , combination and spinning temperature (nozzle set temperature)with PVDF resin and colorant of Working Example 1~4 and Comparative Example 1~5 in Table 2 ,evaluation result of monofilament was shown in Table 3 .

[0025]

[Table 1]

JP3507003B2

2004-3-15

表1

	PVDF樹脂 (重量部)	カーボンブラック (重量部)	
実施例-1	EXCEL100 98.5	アークスブラックカーボン (1)	1.5
実施例-2	EXCEL100 98.0	アークスブラックカーボン (1)	2.0
実施例-3	EXCEL100 98.5	アークスブラックカーボン (2)	1.5
実施例-4	EXCEL100 98.0	アークスブラックカーボン (2)	2.0

[0026]

[0026]

【表 2】

[Table 2]

表 2

	PVDF樹脂 (重量部) EXCEL100	カーボンブラック マスターバッチ (重量部)				染料 (重量部) NB #1 PC0850	着色剤 (重量部) #2	ノズル設定 温度 (°C)
		MB-1	MB-2	MB-3	MB-4			
実施例1	97	3	0	0	0	0	0.045	295
実施例2	90	10	0	0	0	0	0.150	295
実施例3	95	0	5	0	0	0	0.200	295
実施例4	90	0	0	10	0	0	0.110	295
比較例1	100	0	0	0	0	0	0	275
比較例2	95	0	0	0	5	0	0.200	295
比較例3	50	0	50	0	0	0	2.000	295
比較例4	95	0	5	0	0	0	0.200	275
比較例5	100	0	0	0	0	0.02	0.020	295

*1: NEPC0850: スピアン ブラック PC-0850

*2: 着色剤のPVDF樹脂100重量部換算含有量。

[0027]

[0027]

【表 3】

[Table 3]

表 3

	吐出性	糸径 (μm)	結節強度 #1 (GPa)	結節伸度 (%)	摩耗抵抗 回数 (回)	色調	糸外觀
実施例1	良好	300	0.555	21.0	252	黒色	平滑 艶有り 良好
実施例2	良好	300	0.548	21.8	268	黒色	平滑 艶有り 良好
実施例3	良好	300	0.561	21.8	261	黒色	平滑 艶有り 良好
実施例4	良好	300	0.538	20.8	240	黒色	艶有り (一部にスラブ有り)
比較例1	良好	300	0.552	21.4	232	透明	平滑 良好
比較例2	良好	300	0.486	19.2	208	黒色	表面艶劣る、スクラブ多い
比較例3	吐出不能	—	—	—	—	—	—
比較例4	良好	300	0.457	18.2	197	黒色	表面艶劣る
比較例5	良好	300	0.482	17.2	151	黒色	分層・発色による剥れ

結節強度#1: 糸径300 μm の時の式(1)の値=0.489

[0028]

[0028]

【発明の効果】

[Effects of the Invention]

本発明により、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の特性を損なうことなく、カーボンブラック粒子をポリフッ化ビニリデン系樹脂に分散させることにより、黒色に着色した耐摩耗性の改善されたポリフッ化ビニリデン系黒色モノフィラメントを得ることができた。

polyvinylidene fluoride-based black monofilament where abrasion resistance which is colored to black by dispersing carbon black particle to polyvinylidene fluoride-based resin with this invention, without impairing characteristic of polyvinylidene fluoride-based resin, is improved could be acquired.